BEITRÄGE

ZUR

KENNTNISS DES AMARINS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG i. B.

VON

C. C. STUHLMANN

AUS HAMBURG.

FREIBURG i. B.

1887.

BEITRÄGE

ZUR

KENNTNISS DES AMARINS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG i. B.

VON

C. C. STUHLMANN

AUS HAMBURG.

FREIBURG i. B.

1887.

HERRN DIRECTOR E. SCHÜTZ

IN DANKBARER VEREHRUNG

GEWIDMET

VOM

VERFASSER.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0174

Ueber das Amarin, eine den Alkaloiden nahestehende Base, sind im hiesigen chemischen Laboratorium eine grosse Anzahl von Untersuchungen angestellt worden. Es erschien daher wünschenswerth, das vorhandene Material einer eingehenden Prüfung zu unterwerfen, und, soweit thunlich, geometrisch und optisch festzulegen.

Den mir von Herrn Professor Claus gütigst zur Verfügung gestellten Präparaten habe ich eine Anzahl neu dargestellter Salze und Additionsproducte der Base hinzugefügt. Es geschah dies in der Absicht, zur Erkennung etwa vorhandener morphotropischer Beziehungen einzelne Reihen zu vervollständigen.

Es mussten deshalb auch zuweilen solche Körper in das Bereich der Untersuchungen gezogen werden, deren Beschaffenheit eine vollständige Bestimmung nicht ermöglichte.

1. Amarin. Schmelzpunkt 108° C. *).

$$C_{21} H_{18} N_2.$$

Krystallsystem: Asymmetrisch.

$$a : b : c = 0{,}3685 : 1 : 0{,}2328.$$

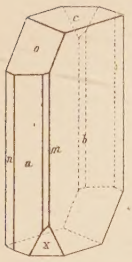
---

*) Gewöhnlich 100° C. angegeben. Nach den Untersuchungen von Claus (Berl. Ber. **18**, 1678) erklären sich die abweichenden Beobachtungen über den Schmelzpunkt des Amarins durch das Vorhandensein zweier durch Kochen mit Wasser allmählich in einander überführbarer Modificationen vom Schmelzpunkt 100° resp. 126° C. Die obigen Messungen beziehen sich auf ein aus dem Zinkdoppelsalz dargestelltes Präparat, dessen Schmelzpunkt bei 108° C. liegt.

Winkel der Axen vorn, oben, rechts*):

$$\alpha(cb) = 103^0\,59',\ \beta(ca) = 92^0\,27',\ \gamma(ab) = 86^0\,36'.$$

Fig. 1.



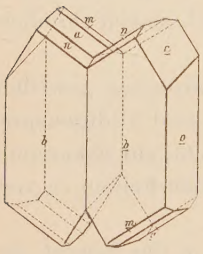
Beobachtete Formen (Fig. 1): $a = \{100\}\infty\breve{P}\infty$, $b = \{010\}\infty\breve{P}\infty$, $c = \{001\}0P$, $o = \{1\bar{1}1\}'P$, $m = \{110\}\infty P'$, $n = \{1\bar{1}0\}\infty'P$, $x = \{17\bar{1}\}7\breve{P}'7$.

Dargestellt von Wissmann (Inaugural-Dissertation. Freiburg 1886).

Aus alkoholischer Lösung erhaltene, bis 7 mm grosse, farblose, prismatisch nach der c-Axe gestreckte Krystalle bei vorwaltendem $b\{010\}$. Die Flächen gaben gute Reflexe mit Ausnahme der Pyramide $x\{17\bar{1}\}$. Diese stets nur in untergeordneter Weise entwickelte Fläche musste zum Theil durch Schimmermessungen bestimmt werden.

1) Häufig Zwillinge nach $o\{1\bar{1}1\}$. Die Individuen sind nach der Combinationskante $o\{1\bar{1}1\} : b\{010\}$ verlängert und bilden Tafeln nach $b\{010\}$ (Fig. 2). Der vorn ein-, hinten ausspringende Winkel der Flächen $b\{010\}$ beträgt $2^0\,22'$. Häufig erscheinen auf $b\{010\}$ durch alternirende Ausbildung von $b\{010\}$ und $m\{110\}$ (oder $a\{100\}$?) feine Streifungen oder treppenförmige Abstufungen parallel den Kanten $b\{010\} : m\{110\}$.

Fig. 2.



2) Zwillingsaxe die c-Axe, Verwachsungsebene $a\{100\}$. Die Mehrzahl der scheinbar einheitlichen, prismatischen Krystalle (Fig. 1) erweist sich unter dem Mikroskop, im polarisirten Lichte, als Zwillinge, deren nach der c-Axe gestreckte Individuen mehr oder weniger in einander greifen oder nur mit den Rändern über einander liegen. Da eines derselben fast immer verschwindend klein ist, so lassen die äusseren Umrisse nur in seltenen Fällen eine Zwillingsbildung deutlich erkennen. An einem Säulchen gelang es, die an der Spitze auftretenden einspringenden Winkel zu messen, und ergab sich obiges Gesetz. In Uebereinstimmung damit wurden auf $b\{010\}$ keine einspringenden Winkel beobachtet.

	Gemessen:	Berechnet:
$a : m = (100):(110)$	$= 21^0\ 7'$	$21^0\ 6'$
$a : b = (100):(010)$	$*92\ 52$	—
$a : n = (100):(1\bar{1}0)$	$20\ 35$	$20\ 31$

*) Der Krystall ist, um die Basis in der Zeichnung zu zeigen, gegen die gewöhnliche Aufstellung 180^0 um die b-Axe gedreht. Bei normaler Orientirung (α ein spitzer Winkel) sind die Werthe für α $76^0\,1'$, β $92^0\,27'$ und γ $93^0\,24'$ bei unveränderter Länge der Axen.

	Gemessen:	Berechnet:
$a : o = (100):(1\bar{1}1) =$	*56° 2′	—
$a : c = (100):(001)$	*88 21	—
$a : x = (100):(17\bar{1})$	73 32	73° 26′
$b : c = (010):(001)$	*76 8	—
$b : o = (010):(1\bar{1}1)$	*91 11	—
$b : m = (010):(110)$	71 45	71 46
$b : x = (010):(17\bar{1})$	39 9	39 36
$c : o = (001):(1\bar{1}1)$	34 52	34 42
$c : x = (001):(17\bar{1})$	108 38	109 33
$c : m = (001):(110)$	83 13	83 27
$c : n = (001):(1\bar{1}0)$	93 21	93 17
$o : m = (1\bar{1}1):(110)$	58 18	58 24
$o : n = (1\bar{1}1):(1\bar{1}0)$	58 29	58 35
$o : x = (1\bar{1}1):(17\bar{1})$	106 30	106 52
$x : m = (17\bar{1}):(110)$	56 27	56 43
$x : n = (17\bar{1}):(1\bar{1}0)$	91 0	90 29

Spaltbarkeit sehr vollkommen nach $a\{100\}$, unvollkommen nach $b\{010\}$.

Die Schwingungsrichtungen für *Na*-Licht auf a sind parallel der c-Axe, auf b bilden dieselben einen Winkel von 37° 30′ mit der Verticalen im stumpfen Axenwinkel ac, auf o einen Winkel von 23° 35′ mit Kante ob im ebenen Winkel dieser mit Kante oa.

Identisch mit den vorgehend untersuchten Krystallen erwiesen sich die durch Verseifen des salzsauren Amarins erhaltenen dünnen Blättchen (Schmelzpunkt 108° C.), deren Habitus derjenige der Individuen der Zwillinge erster Art war. Ebenso zeigten die aus rohem Amarin durch Umkrystallisiren gewonnenen prismatischen Krystalle (Schmelzpunkt 108° C.) bei vorwaltendem $a\{100\}$ die gleichen Winkelverhältnisse. In beiden Fällen wurden keine Zwillinge beobachtet.

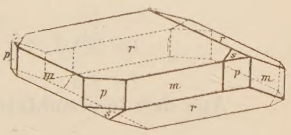
2. Chlorwasserstoffsaures Amarin. Schmelzpunkt 302° C.

$C_{21} H_{18} N_2 . HCl.$

Krystallsystem: Hexagonal, rhomboëdrisch-hemiëdrisch.

$a : c = 1 : 0{,}4221.$

Fig. 3.



Beobachtete Formen (Fig. 3): $r = \{10\bar{1}1\}R$, $s = \{02\bar{2}1\} - 2R$, $m = \{11\bar{2}0\}\infty P2$, $p = \{10\bar{1}0\}\infty R$.

Dargestellt von Wissmann (Inaug.-Dissert. Freiburg 1886).

Aus alkoholischer Lösung erhaltene, farblose, bis 8 mm grosse Krystalle mit lebhaft glänzenden und gut spiegelnden Flächen.

	Gemessen:	Berechnet:
$r : r = (10\bar{1}1) : (\bar{1}101)$	$= *44^0\,36'$	—
$r : s = (10\bar{1}1) : (02\bar{2}1)$	$37\ \ 4$	$37^0\,11'$
$r : s = (10\bar{1}1) : (\bar{2}021)$	$70\ 14$	$70\ 15$
$r : m = (10\bar{1}1) : (11\bar{2}0)$	$67\ 44$	$67\ 42$
$r : p = (10\bar{1}1) : (10\bar{1}0)$	$64\ \ 8$	$64\ \ 1$
$s : p = (02\bar{2}1) : (01\bar{1}0)$	$45\ 38$	$45\ 44$
$s : m = (02\bar{2}1) : (11\bar{2}0)$	$52\ 54$	$52\ 49$

Keine Spaltbarkeit.

Zur Ermittelung der Brechungsexponenten wurden, da die Prismenzone zu klein entwickelt war, zwei eine Lateralkante des Rhomboëders bildende Rhomboëderflächen benutzt.

Bezeichnet τ die Neigung der optischen Axe zum Querschnitt irgend eines schief zur Hauptaxe geneigten Prismas eines optisch einaxigen Krystalls; ϱ den Winkel, welchen der Hauptschnitt der Prismenkante mit der Halbirungsebene des inneren Prismenwinkels einschliesst, A den inneren Prismenwinkel, D und D_a die Ablenkungen und i den Einfallswinkel des Lichtstrahles, so ergeben sich die Brechungsexponenten ω und ε mit Hülfe folgender Gleichungen:

$$1)\quad \omega = \frac{\sin i}{\sin r};$$

$$\operatorname{tg}\left(r - \frac{A}{2}\right) = \operatorname{tg}\frac{A}{2}\operatorname{tg}\left(i - \frac{A+D}{2}\right)\operatorname{cotg}\frac{A+D}{2};$$

$$2)\quad \varepsilon = \frac{n \sin \Theta}{\cos \chi};$$

$$n = \frac{\sin i}{\sin r_a};$$

$$\operatorname{tg}\left(r_a - \frac{A}{2}\right) = \operatorname{tg}\frac{A}{2}\operatorname{tg}\left(i = \frac{A+D_a}{2}\right)\operatorname{cot}\frac{A+D_a}{2};$$

$$\cos\Theta = -\cos\tau\cos(\varrho - \psi);$$

$$\psi = \frac{\pi}{2} - \frac{A}{2} + r_a$$

$$\sin\chi = \frac{n\cos\Theta}{\omega}\ *).$$

Aus den beobachteten Werthen:

$$i = 38^0\,40'\,30'', \quad A = 44^0\,26'$$

---

*) Vgl. Th. Liebisch: Ueber die Bestimmung der Brechungsverhältnisse doppelt brechender Krystalle durch Prismenbeobachtungen. Diese Zeitschr. **12**, 474.

	Li	*Na*	*Tl*
D	30°47′	31°13′	31°34′
D_a	31 1	31 36	31 55

wurden berechnet

	Li	*Na*	*Tl*
ω	1,6139	1,6230	1,6282
ε	1,6928	1,7471	1,7583.

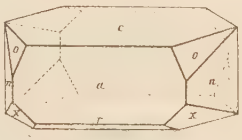
3. Chlorwasserstoffsaures Amarin. Schmelzpunkt 302° C.

$$C_{21}H_{18}N_2 . HCl + H_2O.$$

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1{,}5737 : 1 : 2{,}1758$$
$$\beta = 100°46'.$$

Fig. 4.



Beobachtete Formen (Fig. 4): $a = \{100\}\infty P\infty$, $c = \{001\}0P$, $r = \{10\bar{3}\}\frac{1}{3}P\infty$, $o = \{111\}-P$, $x = \{43\bar{6}\}+\frac{2}{3}P\frac{4}{3}$, $n = \{230\}\infty P\frac{3}{2}$.

Neu dargestellt.

Aus wässeriger Lösung erhaltene, ca. 3 mm grosse, farblose Krystalle von zweifachem Habitus, entweder prismatisch nach der b-Axe oder tafelförmig nach $a\{100\}$*).

	Gemessen:	Berechnet:
$a : c = (100):(001)$	*79°14′	—
$a : r = (100):(10\bar{3})$	74 22	74°23′
$a : o = (100):(111)$	*56 18	—
$a : n = (100):(230)$	66 43	66 41
$a : x = (100):(43\bar{6})$	63 12	63 8
$c : o = (001):(111)$	*63 36	—
$c : n = (001):(230)$	85 50	85 46
$c : x = (001):(43\bar{6})$	120 33	120 34
$o : o = (111):(1\bar{1}1)$	98 9	98 14
$o : x = (111):(13\bar{6})$	58 10	58 17
$o : x = (111):(43\bar{6})$	117 13	117 5
$o : r = (111):(10\bar{3})$	100 45	100 40
$o : n = (111):(230)$	24 1	23 57
$o : n = (111):(2\bar{3}0)$	118 21	118 20
$n : r = (230):(10\bar{3})$	83 51	83 53

*) Letzteres sind die von Wissmann erwähnten Blättchen (Inaug.-Dissert., S. 17. Freiburg 1886). Diese Form tritt immer dann auf, wenn die Lösung nahezu verdunstet, und das Fortwachsen in der Ebene des Gefässbodens mehr begünstigt, als in der dazu senkrechten Richtung.

	Gemessen:	Berechnet:
$n : x = (230) : (43\bar{6}) =$	$38^0 33'$	$38^0 33'$
$n : x = (230) : (4\bar{3}6)$	115 10	115 17
$x : r = (43\bar{6}) : (10\bar{3})$	45 18	45 20
$x : x = (43\bar{6}) : (43\bar{6})$	82 5	82 7

4. Bromwasserstoffsaures Amarin. Schmelzpunkt 288° C.

$C_{21} H_{18} N_2 . HBr.$

Krystallsystem: Hexagonal, rhomboëdrisch, hemiëdrisch.

$a : c = 1 : 0{,}4171.$

Beobachtete Formen: $r = \{10\bar{1}1\}R$, $s = \{02\bar{2}1\} - 2R$, $m = \{11\bar{2}0\}\infty P_2$, $p = \{10\bar{1}0\}\infty R$.

Neu dargestellt.

Aus Alkohol erhaltene, bis 4 mm grosse, farblose Krystalle von ähnlichem Habitus, wie das chlorwasserstoffsaure Amarin.

	Gemessen:	Berechnet:
$r : r = (10\bar{1}1) : (\bar{1}101) =$	$*44^0 9'$	—
$r : s = (10\bar{1}1) : (02\bar{2}1)$	36 56	$36^0 56'$
$r : s = (10\bar{1}1) : (\bar{2}021)$	69 42	69 39
$r : m = (10\bar{1}1) : (11\bar{2}0)$	67 55	67 55
$r : p = (10\bar{1}1) : (10\bar{1}0)$	64 21	64 17
$s : p = (02\bar{2}1) : (01\bar{1}0)$	45 57	46 4
$s : m = (02\bar{2}1) : (11\bar{2}0)$	53 10	53 4

Keine Spaltbarkeit.

Die Brechungsexponenten wurden nach der gewöhnlichen Methode mit Hülfe zweier sich unter 30° schneidender Prismenflächen bestimmt.

Es wurden gefunden:

	Li	*Na*	*Tl*
ω	1,6278	1,6303	1,6385
ε	1,7512	1,7566	1,7721.

Zur Controle wurden für Natriumlicht ω und ε auch mit Hülfe zweier Rhomboëderflächen ermittelt. Aus den beobachteten Werthen:

$$i = 38^0 13' \qquad D = 31^0 32'$$
$$A = 44 \quad 5 \qquad D_a = 31 \quad 54$$

folgen:

$$\omega = 1{,}6334$$
$$\varepsilon = 1{,}7736.$$

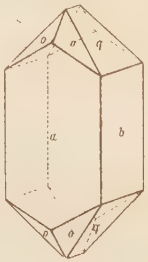
5. Bromwasserstoffsaures Amarin. Schmelzpunkt 285° C.

$C_{21}H_{18}N_2 . HBr + 2H_2O$ *).

Krystallsystem: Rhombisch.

$a : b : c = 0{,}7476 : 1 : 0{,}5566.$

Fig. 5.



Beobachtete Formen (Fig. 5): $a = \{100\}\infty\breve{P}\infty$, $b = \{010\}\infty\breve{P}\infty$, $o = \{111\}P$, $q = \{021\}\breve{P}\infty$.

Neu dargestellt.

Aus wässeriger Lösung erhaltene, bis 4 mm grosse, farblose, prismatisch nach der c-Axe gestreckte Krystalle, die rasch an der Luft verwittern.

	Gemessen:	Berechnet:
$a : o = (100):(111) =$	57° 1′	56°57′
$b : q = (010):(021)$	*41 56	—
$b : o = (010):(111)$	65 55	65 57
$o : o = (111):(\bar{1}11)$	—	66 6
$o : o = (111):(1\bar{1}1)$	—	48 6
$o : q = (111):(021)$	*37 34	—

Die Krystalle spalten sehr vollkommen nach {001}.

Die beim Herausnehmen aus der Lösung sofort sich trübenden Krystalle sind zu optischen Untersuchungen ungeeignet.

6. Jodwasserstoffsaures Amarin. Schmelzpunkt 275° C.

$C_{21}H_{18}N_2 . HJ + H_2O$.

Krystallsystem: Rhombisch.

$a : b : c = 0{,}8273 : 1 : 0{,}5569.$

Fig. 6.

Beobachtete Formen (Fig. 6): $m = \{110\}\infty P$, $o = \{111\}P$, $b = \{010\}\infty\breve{P}\infty$, $a = \{100\}\infty\breve{P}\infty$.

Dargestellt von Löwy (Inaug.-Dissert. Freiburg 1887).

Aus ätherischer Lösung sich ausscheidende, gelbliche, säulenförmige Krystalle (ca. 3 mm gross), die sich rasch an der Luft zersetzen und bei geringem Anstoss zerbröckeln. Nur in der Prismenzone waren annähernd genaue Messungen möglich. Die angegebenen Elemente sind daher mit einiger Unsicherheit behaftet.

---

*) Eine Krystallwasserbestimmung der zwischen Fliesspapier gut abgepressten Substanz ergab: 0,3685 g nahmen durch Erhitzen auf 100°—110° an Gewicht ab:

0,03225 g = 8,75 % H_2O.

Es berechnen sich auf $C_{21}H_{18}N_2 . HBr + 2H_2O$: 8,67 % H_2O.

	Gemessen:	Berechnet:
$m : b = 110 : 010) =$	*50° 24′	—
$m : o = (110) : (111)$	—	48° 51′
$m : o = (110) : (1\bar{1}1)$	*82 55	—
$o : o = (111) : (1\bar{1}1)$	—	49 36
$o : o = (111) : (\bar{1}11)$	—	60 56
$a : o = (100) : (111)$	—	59 32
$b : o = (010) : (111)$	—	65 12

Die Krystalle spalten nach der Basis {001}.

Die im polarisirten Lichte beobachteten Auslöschungsrichtungen entsprechen der geometrischen Symmetrie. Eine eingehendere optische Untersuchung war nicht möglich.

7. Jodwasserstoffsaures Amarin. Schmelzpunkt 160° C.

$$C_{21} H_{18} N_2 . HJ + H_2 O ? .$$

Krystallsystem: Rhombisch.

$$a : b : c = 0.5890 : 1 : ?.$$

Neu dargestellt.

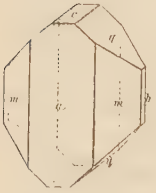
Bis 2 mm grosse, sehr dünne, gelbliche, rhombische Blättchen, parallel der kurzen Diagonale gestreift.

Durch mikroskopische Messung wurde bestimmt der ebene Winkel auf $\{001\} = 59° 30'$.

8. Schwefelsaures Amarin.

Dasselbe wurde von Groth*) gemessen und sind die Angaben Desselben zur Vergleichung hier eingereiht (Fig. 7).

Fig. 7.



$$2(C_{21} H_{19} N_2)_2 S O_4 + 7 H_2 O.$$

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0,8537 : 1 : 0,8531$$
$$\beta = 97° 43'.$$

Beobachtete Formen: $a = \{100\} \infty P \infty$, $m = \{110\} \infty P$, $b = \{010\} \infty R \infty$, $c = \{001\} 0P$, $q = \{011\} R \infty$.

Krystalle meist tafelartig nach a.

	Gemessen:	Berechnet:
$a : m = (100) : (110) =$	*40° 46′	—
$a : c = (100) : (001)$	*82 47	—
$a : q = (100) : (011)$	—	84° 30′

*) Annalen Chem. u. Pharm. **152**, 122

	Gemessen:	Berechnet:
$q : c = (011) : (001)$	$= *40^0\,15'$	—
$q : m = (011) : (110)$	$60\ 26$	$60^0\,37'$
$q : m' = (011) : (1\bar{1}0)$	—	$110\ 9$

Spaltbarkeit nach c und q.

Optische Axenebene senkrecht zur Symmetrieebene.

Winkel der Axen $60^0\,33'$ Roth.

9. Salpetersaures Amarin. Schmelzpunkt 165° C.

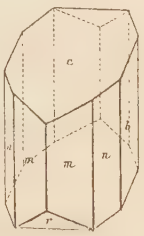
$C_{21} H_{18} N_2 . HNO_3$.

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$a : b : c = 0{,}9919 : 1 : 0{,}9946.$

$\beta = 122^0\,5'.$

Fig. 8.



Beobachtete Formen (Fig. 8): $c = \{001\}0P$, $b = \{010\}\infty\breve{P}\infty$, $m = \{110\}\infty P$, $n = \{120\}\infty\breve{P}2$, $r = \{10\bar{1}\}+\breve{P}\infty$.

Dargestellt von Witt (Inaug.-Dissert. Freiburg 1884).

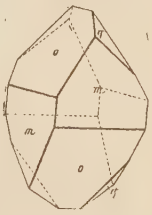
Bis 7 mm grosse, farblose, lebhaft glänzende, kurzprismatische Krystalle. Die Flächen sind meistens gewölbt und geben keine einheitlichen Reflexe.

	Gemessen:	Berechnet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	$= *80^0\ 6'$	—
$m : n = (110) : (120)$	$19\ 34$	$19^0\,12'$
$m : c = (110) : (001)$	$*66\ 0$	—
$m : r = (110) : (10\bar{1})$	$68\ 18$	$68\ 8$
$n : c = (120) : (001)$	$74\ 30$	$74\ 15$
$n : r = (120) : (10\bar{1})$	$75\ 45$	$75\ 36$
$c : r = (001) : (10\bar{1})$	$*118\ 49$	—

Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach $b\{010\}$.

Die Hauptauslöschungen auf c sind parallel und senkrecht zur Kante cr, auf b bildet die Schwingungsrichtung für Na-Licht einen Winkel von $17^0\,20'$ mit der c-Axe im stumpfen Axenwinkel ac.

Fig. 9.



10. Salpetersaures Amarin. Schmelzpunkt 169,5° C.

$C_{21} H_{18} N_2 . HNO_3$.

Krystallsystem: Rhombisch, hemiëdrisch.

$a : b : c = 0{,}8652 : 1 : 1{,}1410.$

Beobachtete Formen (Fig. 9): $m = \{110\}\infty P$, $o = \varkappa\{1\bar{1}1\} - \frac{P}{2}$, $q = \{011\}\breve{P}\infty$, selten $\{100\}\infty\bar{P}\infty$.

Dargestellt nach Angaben Witt's (Inaug.-Dissert. Freiburg 1884.)

Aus Alkohol erhaltene, bis 4 mm grosse, gelbe Krystalle, oft zu Gruppen verwachsen. Sowohl rechte, als linke Formen wurden beobachtet, dagegen nicht das gleichzeitige Auftreten beider Sphenoide an einem Krystalle. Die für die Hemiëdrie charakteristische Fläche $o = x\{1\bar{1}1\}$ ist stets vorwiegend entwickelt.

		Gemessen:	Berechnet:
$m : m$	$= (110):(1\bar{1}0)$	$= 81^0 30'$	$81^0 44'$
$m : o$	$= (110):(1\bar{1}1)$	$82\ 37$	$82\ 50$
$m : o$	$= (110):(11\bar{1})$	$*29\ 50$	—
$m : q$	$= (110):(011)$	$60\ 42$	$60\ 31$
$o : q$	$= (1\bar{1}1):(011)$	$95\ 29$	$95\ 41$
$o : o$	$= (1\bar{1}1):(11\bar{1})$	$*98\ 0$	—
$q : q$	$= (011):(01\bar{1})$	$82\ 38$	$82\ 28$

Unvollkommene Spaltbarkeit nach der Basis $\{001\}$.

11. Monochloressigsaures Amarin. Schmelzpunkt 110° C.

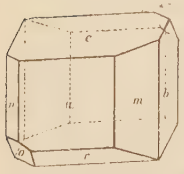
$$C_{21} H_{18} N_2 . CH_2 Cl COOH + 1\tfrac{1}{2} H_2 O.$$

Krystallsystem: Asymmetrisch.

$$a : b : c = 0{,}5713 : 1 : 0{,}6287.$$

Winkel der Axen vorn, oben, rechts: $\alpha(cb) = 83^0 47'$, $\beta(ca) = 118^0 29'$, $\gamma(ab) = 80^0 46'$.

Fig. 10.



Beobachtete Formen (Fig. 10): $a = \{100\}\infty\breve{P}\infty$, $b = \{010\}\infty\breve{P}\infty$, $c = \{001\}0P$, $m = \{110\}\infty P'$, $n = \{1\bar{1}0\}\infty' P$, $r = \{10\bar{1}\}P,\breve{P}\infty$, $o = \{1\bar{1}1\}P$.

Dargestellt von Wissmann (Inaug.-Dissert. Freiburg 1886).

Die in alkoholischer Lösung sich ausscheidenden, bis 6 mm grossen, starkglänzenden, farblosen Krystalle sind entweder tafelförmig nach der c-Axe gestreckt bei vorwaltendem $a\{100\}$, oder zeigen eine von den nahezu gleiche Dimensionen erreichenden drei Pinakoiden vorherrschend begrenzte Ausbildung. Flächenbeschaffenheit gut.

		Gemessen:	Berechnet:
$a : m$	$= (100):(110)$	$= *29^0 11'$	—
$a : n$	$= (100):(1\bar{1}0)$	$23\ 11$	$23^0 35'$
$a : c$	$= (100):(001)$	$*59\ 45$	—
$m : b$	$= (110):(001)$	$*74\ 51$	—
$m : c$	$= (110):(001)$	$66\ 24$	$66\ 47$
$m : r$	$= (110):(10\bar{1})$	$56\ 58$	$57\ 3$
$n : c$	$= (1\bar{1}0):(001)$	$59\ 56$	$60\ 4$
$n : r$	$= (1\bar{1}0):(10\bar{1})$	$60\ 40$	$60\ 39$

	Gemessen:	Berechnet:
$n : o = (1\bar{1}0) : (11\bar{1})$ =	45° 29′	45° 17′
$c : r = (001) (10\bar{1})$	*114 46	—
$c : b = (001) : (010)$	*102 17	—
$c : o = (001) : (11\bar{1})$	105 15	105 21
$r : o = (10\bar{1}) : (1\bar{1}1)$	27 8	27 16
$o : b = (1\bar{1}1) : (010)$	119 54	120 19

Spaltbarkeit sehr vollkommen nach $b\{010\}$, unvollkommen nach $c\{001\}$.

Die Schwingungsrichtung für *Na*-Licht bildet auf a einen Winkel von 55° 15′ mit der Verticalen im stumpfen Axenwinkel cb, auf b einen Winkel von 7° 15′ mit der Verticalen im spitzen Axenwinkel ca, auf c einen Winkel von 38° 45′ mit der b-Axe im stumpfen Axenwinkel ab.

Auf $a(100)$ und $b(010)$ sind Axenbilder sichtbar.

12. Trichloressigsaures Amarin. Schmelzpunkt 123° C.

$$C_{21} H_{18} N_2 . C Cl_3 COOH.$$

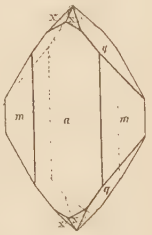
Krystallsystem: Rhombisch.

$$a : b : c = 0{,}6216 : 1 : 1{,}2823.$$

Beobachtete Formen (Fig. 11): $a = \{100\}\infty\breve{P}\infty$, $m = \{110\}\infty P$, $q = \{011\}\breve{P}\infty$, $x = \{124\}\frac{1}{2}\breve{P}2$.

Neu dargestellt.

Fig. 11.



Aus Alkohol krystallisirende, nach der c-Axe gestreckte, bis 3 mm hohe und 2 mm breite, farblose Täfelchen. Die Flächen $a\{100\}$ und $m\{110\}$ sind vertical gerieft und zu Messungen nicht besonders geeignet. Die Pyramide $x\{124\}$ wurde nur in einigen Fällen beobachtet.

	Gemessen:	Berechnet:
$a : m = (100) : (110)$ =	*31° 52′	—
$a : x = (100) : (124)$	66 30	66° 32′
$m : q = (110) : (011)$	65 15	65 24
$m : x = (110) : (124)$	53 18	53 9
$q : x = (011) : (124)$	29 46	30 5
$q : q = (011) : (0\bar{1}1)$	*104 5	—
$x : x = (124) : (1\bar{2}4)$	59 35	59 22
$x : c = (124) : (001)$	39 10	39 27

Die Krystalle spalten sehr vollkommen nach der Basis $\{001\}$.

Die Hauptauslöschungen auf a sind parallel und senkrecht zur Kante $a : m$.

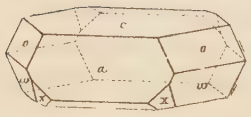
13. Benzoësaures Amarin. Schmelzpunkt 172° C.

$C_{21}H_{18}N_2 . C_6H_5COOH.$

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1{,}5567 : 1 : 1{,}9811$$
$$\beta = 94^0\,44'.$$

Fig. 12.



Beobachtete Formen (Fig. 12): $a = \{100\}\infty P\infty$, $c = \{001\}0P$, $r = \{10\bar{2}\}\frac{1}{2}P\infty$, $o = \{111\}-P$, $\omega = \{11\bar{1}\}+P$, $x = \{21\bar{2}\}+P2$.

Neu dargestellt.

Bis 3 mm grosse, aus Alkohol krystallisirende, farblose, glänzende, säulenförmige Krystalle. Flächenbeschaffenheit gut. $x\{21\bar{2}\}$ wurde nur an einem einzigen Krystalle als kleine, aber scharf ausgebildete Fläche beobachtet.

	Gemessen:	Berechnet:
$a : c = (100):(001) =$	*85° 16′	—
$a : r = (100):(10\bar{2})$	61 10	61° 2′
$a : o = (100):(111)$	*58 30	—
$a : \omega = (100):(11\bar{1})$	61 40	61 43
$a : x = (100):(21\bar{2})$	49 19	49 41
$c : o = (001):(111)$	*64 47	—
$c : \omega = (001):(11\bar{1})$	110 55	110 52
$c : x = (001):(21\bar{2})$	119 27	119 7
$o : r = (111):(10\bar{2})$	94 52	94 46
$o : o = (111):(1\bar{1}1)$	99 5	99 8
$o : \omega = (111):(11\bar{1})$	46 8	46 5
$o : \omega = (111):(1\bar{1}\bar{1})$	120 10	120 13
$o : x = (111):(21\bar{2})$	57 25	57 26
$o : x = (111):(2\bar{1}\bar{2})$	106 21	106 10
$\omega : x = (11\bar{1}):(21\bar{2})$	19 2	19 23
$\omega : r = (11\bar{1}):(10\bar{2})$	54 24	54 48
$r : x = (10\bar{2}):(21\bar{2})$	38 1	38 3

Die Hauptauslöschungen auf a und c sind parallel und senkrecht zur Kante ac.

14. Acetylamarin. Schmelzpunkt 153° C.

$C_{21}H_{17}(CH_3CO)_2N_2.$

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1{,}8755 : 1 : 1{,}3101$$
$$\beta = 127^0\,27'.$$

Beobachtete Formen (Fig. 13 und 14): $m = \{110\}\infty P$, $c = \{001\}0P$, $r = \{\bar{1}01\} + P\infty$.

Dargestellt von Löwy (Inaug.-Dissert. Freiburg 1887).

Fig. 13.

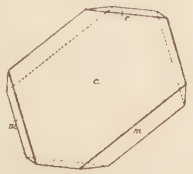
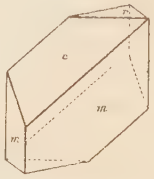


Fig. 14.



Aus ätherischer Lösung erhaltene, lebhaft glänzende, farblose, ca. 2 mm grosse Kryställchen von zweifachem Habitus, entweder tafelförmig nach der Basis (Fig. 13) oder stark verzerrte, oktaëdrische Formen (Fig. 14).

Häufig Zwillinge der erst erwähnten Ausbildung nach $c\{001\}$ mit an den Rändern ein- und ausspringenden Winkeln von 39° 38′. Die Flächen sind gewöhnlich etwas gekrümmt oder verzogen, so dass die Messungen ziemlich schwankende Werthe ergaben.

	Gemessen:	Berechnet:
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	112° 14′	—
$m : c = (110) : (001)$	*70 11	—
$m : r = (110) : (\bar{1}01)$	93 39	93° 37′
$c : r = (001) : (\bar{1}01)$	*43 57	—

Keine Spaltbarkeit beobachtet.

Die Hauptauslöschungen auf c sind parallel und senkrecht zur Kante cr. Auf m bildet eine Schwingungsrichtung für Na-Licht einen Winkel von 9° 30′ mit Kante mc im ebenen Winkel dieser mit Kante mr.

15. Monobenzoylamarin. Schmelzpunkt 180° C.

$C_{21} H_{17} (C_6 H_5 CO) N_2$.

Krystallsystem: Rhombisch.

$$a : b : c = 0{,}9534 : 1 : 1{,}8929.$$

Beobachtete Formen: $\{111\}P$, $\{001\}0P$.

Dargestellt von Löwy (Inaug.-Dissert. Freiburg 1887).

Aus Aether krystallisirende, schwach gelb gefärbte bis farblose Täfelchen von nahezu tetragonaler Symmetrie.

	Gemessen:	Berechnet:
$(111) : (1\bar{1}1) =$	*80° 48′	—
$(111) : (\bar{1}11) =$	85 20	85° 44′
$(111) : (001) =$	*69 58	—

Spaltbarkeit sehr vollkommen nach der Basis $\{001\}$.

Die Hauptauslöschungen auf c entsprechen anscheinend den Bedin-

gungen rhombischer Symmetrie. Die Krystalle gestatteten jedoch keine sicheren Beobachtungen.

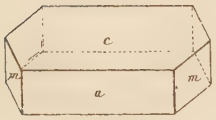
16. Benzoylamarinacetylchlorid. Schmelzpunkt 159° C.

$C_{21}H_{17}(C_6H_5CO)N_2CH_3COCl.$

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1{,}8228 : 1 : ?.$$
$$\beta = 120^0\,35'.$$

Fig. 15.



Beobachtete Formen (Fig. 15): $a = \{100\}\infty\breve{P}\infty$. $c = \{001\}0P$, $m = \{110\}\infty P$.

Dargestellt von Löwy (Inaug.-Dissert. Freiburg 1887).

Die in ätherischer Lösung sich ausscheidenden, farblosen, bis 2 mm grossen, tafelförmigen Krystalle sind nach der b-Axe kurz gestreckt. Eine der Prismenflächen und ihre Parallele sind häufig bis zum völligen Verschwinden des anderen Paares entwickelt, so dass die Formen den Anschein einer von drei Pinakoiden begrenzten asymmetrischen Combination erhalten. Unter den beobachteten Flächen konnte keine zur Berechnung der c-Axe dienen.

	Gemessen:	Berechnet:
$a : m = (100):(110) =$	57°29′	57°29′
$a : c = (100):(001)$	*59 25	—
$m : c = (110):(001)$	*74 8	—

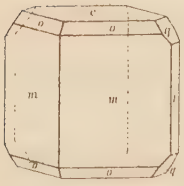
Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Die sich rasch an der Luft trübenden Krystalle sind zu optischen Untersuchungen ungeeignet.

17. Dimethylamarin. Schmelzpunkt 146° C.

$C_{21}H_{16}(CH_3)_2N_2.$

Fig. 16.



Krystallsystem: Rhombisch.

$$a : b : c = 0{,}8486 : 1 : 1{,}4229.$$

Beobachtete Formen (Fig. 16): $m = \{110\}\infty P$, $b = \{010\}\infty\breve{P}\infty$, $o = \{111\}P$, $c = \{001\}0P$, $q = \{011\}\breve{P}\infty$.

Dargestellt von Elbs (Inaug.-Dissert. Freiburg 1881).

Aus heisser, alkoholischer Lösung erhaltene, bis 3 mm grosse, würfelförmig oder kurz prismatisch ausgebildete, farblose Krystalle. Doma und Pyramiden sind, wenn vorhanden, stets nur einmal entwickelt.

Die Flächen gaben gute Reflexe.

	Gemessen:	Berechnet:
$m : b = (110) : (010)$	$= *49^0\,41'$	—
$m : o = (110) : (111)$	$*24\ 27$	—
$m : o = (110) : (1\bar{1}1)$	$81\ 19$	$81^0\,29'$
$m : q = (110) : (011)$	$58\ 16$	$58\ 3$
$o : o = (111) : (1\bar{1}1)$	—	$72\ 12$
$o : o = (111) : (\bar{1}11)$	—	$87\ 54$
$o : b = (111) : (010)$	—	$53\ 54$
$c : q = (001) : (011)$	$54\ 52$	$54\ 54$

Keine Spaltbarkeit beobachtet.

Die Hauptauslöschungen durchschneiden die Basis diagonal.

Da die optischen Axen nahezu senkrecht zu den Prismen austreten, erfolgt bei keiner Stellung des Krystalles Auslöschung auf diesen Flächen. Ebene der optischen Axen die Basis, erste Mittellinie die b-Axe.

18. Diäthylamarin. Schmelzpunkt 125° C.

$$C_{21}H_{16}(C_2H_5)_2N_2.$$

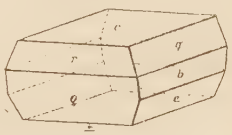
Krystallsystem: Asymmetrisch.

$$a : b : c = 0{,}6344 : 1 : 2{,}6921.$$

Winkel der Axen vorn, oben, rechts: $\alpha(cb) = 87^0\,28'$, $\beta(ca) = 90^0\,46'$, $\gamma(ab) = 80^0\,50'$.

Beobachtete Formen (Fig. 17): $c = \{001\}0P$, $r = \{101\}'\breve{P}'\infty$, $\varrho = \{10\bar{1}\}, \bar{P},\infty$, $q = \{011\}, \breve{P}'\infty$, $e = \{01\bar{1}\}'\breve{P},\infty$, $b = \{010\}\infty\breve{P}\infty$.

Fig. 17.



Dargestellt von Eurich im Laboratorium der Freiburger Universität.

Die aus alkoholischer Lösung erhaltenen farblosen, stark glänzenden, bis 2 mm grossen Krystalle sind entweder tafelförmig nach der Basis (Fig. 17) oder kurz prismatisch nach einer der drei Axen ausgebildet. Die Parallelen sind oft sehr ungleich entwickelt. Flächenbeschaffenheit gut mit Ausnahme von $q\{011\}$. Die an letzterem ausgeführten Messungen dürften nur annähernd genau sein. Häufig Zwillinge nach $c\{001\}$, tafelförmig nach $b\{010\}$, mit einem einerseits ein-, andererseits ausspringenden Winkel von $5^0\,24'$.

	Gemessen:	Berechnet:
$r : c = (101) : (001)$	$= *75^0\,45'$	—
$r : \varrho = (101) : (10\bar{1})$	$*26\ 14$	—
$r : q = (101) : (011)$	$94\ 6$	$94^0\ 9'$
$r : b = (101) : (010)$	$99\ 34$	$99\ 33$
$r : e = (101) : (01\bar{1})$	$103\ 35$	$103\ 42$

		Gemessen:	Berechnet:
	$(101):(100) =$	—	13° 4′
$\varrho : e =$	$(10\bar{1}):(01\bar{1})$	*93° 42′	—
$\varrho : b =$	$(10\bar{1}):(010)$	98 25	98 23
$\varrho : q =$	$(10\bar{1}):(011)$	102 34	102 13
$c : q =$	$(001):(011)$	72 2	72 18
$c : b =$	$(001):(010)$	*92 42	—
	$(001):(\bar{1}10)$	—	92 17
$b : e =$	$(010):(01\bar{1})$	*19 47	—
	$(010):(100)$	—	99 13
	$(100):(1\bar{1}0)$	—	29 39
	$(100):(0\bar{1}0)$	—	80 47
	$(1\bar{1}0):(001)$	—	87 43

Keine Spaltbarkeit beobachtet.

Die Schwingungsrichtung für *Na*-Licht bildet auf c einen Winkel von 7° 45′ mit der a-Axe im spitzen Axenwinkel ab, auf b einen Winkel von 14° 35′ mit der a-Axe im spitzen Axenwinkel ac, auf r einen Winkel von 22° 15′ mit Kante $r : \varrho$ im ebenen Winkel dieser mit Kante $r : q$, auf ϱ einen Winkel von 14° 30′ mit Kante $\varrho : c$ im ebenen Winkel dieser mit Kante $\varrho : e$.

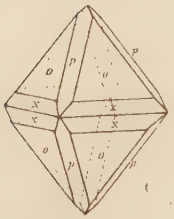
19. Methylamarinmethyljodid. Schmelzpunkt 246° C.

$C_{21} H_{17} (CH_3) N_2 CH_3 J.$

Krystallsystem: Tetragonal.

$$a : c = 1 : 1{,}1861.$$

Fig. 18.



Beobachtete Formen (Fig. 18): $o = \{111\}P$, $p = \{101\}P\infty$, $x = \{221\}2P$.

Dargestellt von Elbs (Inaug.-Dissert. Freiburg 1881).

Ausnahmsweise bis 7 mm, gewöhnlich höchstens 3 mm grosse, durch Verunreinigungen gelbliche, sonst farblose, aus Alkohol krystallisirende Pyramiden. Flächenbeschaffenheit gut.

		Gemessen:	Berechnet:
$o : p =$	$(111):(101) =$	*37° 24′	—
$o : x =$	$(111):(221)$	14 15	14° 12′
$x : x =$	$(221):(22\bar{1})$	32 24	33 12
$x : x =$	$(221):(2\bar{2}1)$	85 13	85 20
$p : p =$	$(101):(011)$	65 14	65 27
$p : p =$	$(101):(10\bar{1})$	80 23	80 16
$p : x =$	$(101):(221)$	45 39	45 23

Spaltbarkeit nach der Basis {001}.

20. Jodwasserstoffsaures Dimethylamarin. Schmelzpunkt 178° C.

$C_{21} H_{16} (CH_3)_2 N_2 HJ.$

Krystallsystem: Rhombisch?.

$$a : b : c = 0{,}6395 : 1 : 1{,}0302.$$

Beobachtete Formen: $\{111\}P$, $\{001\}0P$, $\{110\}\infty P$.

Dargestellt von Elbs (Inaug.-Dissert. Freiburg 1884).

Bis 1 mm grosse gelbe Kryställchen von sehr unregelmässiger Ausbildung, zuweilen hemimorph nach der a-Axe. Die Flächen sind unvollkommen entwickelt, die Messungen nur annähernd genau.

	Gemessen:	Berechnet:
$(111):(1\bar{1}1) =$	*57° 2′	—
$(111):(\bar{1}11)$	—	96° 34′
$(111):(001)$	62 45	62 23
$(1\bar{1}1):(110)$	68 20	68 42
$(110):(1\bar{1}0)$	*65 11	—

Die undurchsichtigen Krystalle eignen sich nicht zu optischen Untersuchungen.

21. Salzsaures Dibenzylamarin. Schmelzpunkt 202°—204° C.

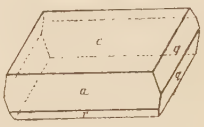
$C_{21} H_{16} (C_7 H_7)_2 N_2 . HCl.$

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 2{,}5389 : 1 : 4{,}1388$$
$$\beta = 111° 1′.$$

Beobachtete Formen (Fig. 19): $a = \{100\}\infty\breve{P}\infty$, $c = \{001\}0P$, $q = \{011\}\breve{P}\infty$, $r = \{10\bar{1}\}+\breve{P}\infty$.

Fig. 19.



Dargestellt von Elbs (Inaug.-Dissert. Freiburg 1884).

Bis 2 mm grosse, aus Alkohol krystallisirende, farblose, mehr oder weniger nach der b-Axe gestreckte Täfelchen.

	Gemessen:	Berechnet:
$a : c = (100):(001) =$	*68° 59′	—
$a : r = (100):(10\bar{1})$	*36 17	—
$a : q = (100):(011)$	84 57	84° 51′
$c : q = (001):(011)$	*75 30	—
$r : q = (10\bar{1}):(011)$	94 3	93 47

Die Krystalle sind unvollkommen spaltbar nach der Symmetrieebene $\{010\}$. Die Hauptauslöschungen auf a und c sind parallel und senkrecht

zur Kante ac. Ebene der optischen Axen senkrecht zur Symmetrieebene, erste Mittellinie die b-Axe.

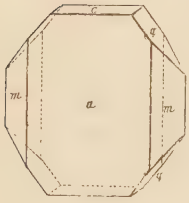
22. Jodwasserstoffsaures Dibenzylamarin. Schmelzpunkt 195° C.

$C_{21}H_{16}(C_7H_7)_2N_2.HJ.$

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0{,}7041 : 1 : 1{,}431$$
$$\beta = 96^0\,28'.$$

Fig. 20.



Beobachtete Formen (Fig. 20): $a = \{100\}\infty\breve{P}\infty$, $m = \{110\}\infty P$, $c = \{001\}0P$, $q = \{011\}\breve{P}\infty$.

Dargestellt von Lupp (Inaug.-Dissert. Freiburg 1882).

Aus Alkohol erhaltene, bis 3 mm grosse, farblose, mehr oder weniger nach der c-Axe gestreckte, äusserst dünne und zerbrechliche Blättchen, die häufig auf $a\{100\}$ Streifungen parallel den äusseren Umrissen zeigen.

	Gemessen:	Berechnet:
$a : c = (100):(001) =$	*83° 32′	—
$a : m = (100):(110)$	*34 59	—
$a : q = (100):(011)$	85 35	85° 44′
$m : q = (110):(011)$	60 20	60 34
$m' : q = (1\bar{1}0):(011)$	111 49	111 40
$m : c = (110):(001)$	84 45	84 48
$c : q = (001):(011)$	*48 38	—

Der ebene Winkel der Kante $ca : qa$ auf Fläche a beträgt 131° 11′.
Spaltbarkeit nach $c\{001\}$.
Die Hauptauslöschungen auf a sind parallel und senkrecht zur Kante ac.
Die Blättchen zeigen im parallelen Lichte lebhafte Interferenzfarben.

23. Benzylamarinmethyltrijodid. Schmelzpunkt 170° C.

$C_{21}H_{17}(C_7H_7)N_2CH_3J_3.$

Dargestellt von Kohlstock (Inaug.-Dissert. Freiburg 1884).

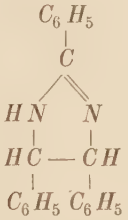
Aus Alkohol erhaltene, ca. 2 mm lange und 1 mm breite, sehr dünne, braunrothe Blättchen, anscheinend dem monosymmetrischen Systeme angehörend, und von ähnlichem Habitus, wie die des jodwasserstoffsauren Dibenzylamarins. An den vorhandenen Krystallen konnte nur der Prismenwinkel ermittelt werden, eine Berechnung der Elemente war somit ausgeschlossen. Es wurde gemessen (auf Fig. 20 bezogen):

$$a : m = (100):(110) = 63^0\,58'.$$

Die Blättchen sind pleochroitisch und erscheinen im polarisirten Lichte braun resp. grün. Anderweitige optische Eigenschaften konnten wegen der geringen Durchsichtigkeit der Krystalle nicht constatirt werden.

Eine grosse Anzahl der untersuchten Verbindungen bilden die Salze des Amarins, von denen diejenigen der anorganischen Säuren mit wenigen Ausnahmen, z. B. der Chromsäure, eine grosse Krystallisationsfähigkeit besitzen, so dass die Beschaffung derartiger Derivate mit verhältnissmässig geringen Schwierigkeiten verknüpft gewesen. Weniger gute Resultate liefern die Verbindungen der Base mit organischen Säuren, von denen nur die Salze der Benzoësäure, sowie der Mono- und Trichloressigsäure gemessen werden konnten. Essigsaures, oxalsaures und salicylsaures Amarin wurden, trotz vielfacher Versuche, stets nur als körnige Aggregate oder kleine, nicht bestimmbare Schüppchen und Nadeln erhalten.

Nach der von Claus*) aufgestellten Structurformel



ist das Vorhandensein von isomeren Salzen des Amarins nicht ausgeschlossen. Je nachdem die Einwirkung eines Säuremoleküls auf den Imidstickstoff (im Schema links) oder auf den nur mit Kohlenstoff in Bindung stehenden Stickstoff (im Schema rechts) erfolgt, müssen verschiedene Verbindungen resultiren.

Es war somit von Interesse, als ich bei meinen Untersuchungen auf die Thatsache geführt wurde, dass eines der von Witt dargestellten Präparate salpetersauren Amarins Krystalle zweierlei Art enthielt. Dieselben besitzen nahezu gleichen Schmelzpunkt, unterscheiden sich jedoch sehr wesentlich durch ihre geometrischen und optischen Eigenschaften. Die eine krystallisirt in farblosen Prismen des monosymmetrischen Systemes, die andere bildet gelbe Krystalle der rhombisch-sphenoidischen Hemiëdrie. Da bisher eine derartige Verschiedenheit der Krystallform nicht beobachtet worden, erschien es, in Anbetracht, dass bei der Analyse seiner Zeit nur die weisse Modification berücksichtigt, die gelbe jedoch für ein unreines Product gehalten und nicht weiter untersucht wurde, geboten festzustellen, ob die vorliegenden zwei Krystallisationen chemisch gleich zusammen

---

*) Berl. Berichte 1882, S. 2333.

gesetzt seien. Zu diesem Zwecke trennte ich durch Auslesen die Krystalle der einen Art von denen der anderen. Nach Auflösen in heissem Wasser und Verseifen mit Kalilauge erhielt ich in beiden Fällen reines Amarin vom Schmelzpunkt 100°. Eine Nitrirung der Base, wie sie bei der Darstellungsweise des Salzes nicht ausgeschlossen war, hatte demnach auch bei den gelben Krystallen nicht stattgefunden. Ebensowenig wurde ein Wassergehalt der letzteren constatirt. Nach den Untersuchungen von Witt über die Einwirkung der Salpetersäure auf Amarin*) scheint es somit unzweifelhaft, dass beide Producte salpetersaures Amarin sind.

Eine Stickstoffbestimmung der gelben (rhombischen) Krystalle ergab:

Angewandte Substanz: 0,3472 g,
Barometerstand: 741 mm,
Temperatur: 14° C.,
Vol. des aufgefangenen Stickstoffs: 36 ccm, $N = 11{,}88\,\%$.

Eine Stickstoffbestimmung der weissen (monosymmetrischen) Krystalle ergab:

Angewandte Substanz: 0,3255 g,
Barometerstand: 739 mm,
Temperatur: 16,4° C.,
Vol. des aufgefangenen Stickstoffs: 33,1 ccm, $N = 11{,}49\,\%$.

Es berechnen sich auf:

$C_{21}H_{18}N_2HNO_3$	$C_{21}H_{18}N_2(HN_3O)_2$
$N_3 = 11{,}63\,\%$,	$N_4 = 13{,}21\,\%$.

Gefunden:

Rhombische Krystalle:	Monosymmetrische Krystalle:
$11{,}88\,\%$	$11{,}49\,\%$**).

Die Zusammensetzung beider Modificationen entspricht somit der Formel:

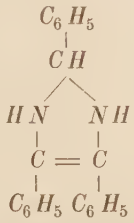
$$C_{21}H_{18}N_2 . HNO_3 .$$

Ein derartiger Unterschied in der geometrischen und physikalischen Beschaffenheit zweier Substanzen von gleicher chemischer Zusammensetzung kann bedingt sein durch eine Verschiedenartigkeit der chemischen oder physikalischen Moleküle (chemische Isomerie — physikalische Isomerie). In beiden Fällen kann dieselbe eine zweifache sein. Es sind somit folgende Möglichkeiten gegeben: Die Verschiedenartigkeit wird verursacht 1) durch eine ungleiche Gruppirung der Atome im chemischen Molekül (chemische Metamerie), 2) durch eine verschiedene Anzahl von Atomen im

*) Inaug.-Dissert. Freiburg 1884.

**) Nach Witt 11,9 % und 11,8 %, Inaug.-Dissert. S. 26.

chemischen Molekül bei gleicher procentischer Zusammensetzung (chemische Polymerie), 3) durch eine ungleiche Gruppirung der chemischen Moleküle im physikalischen Molekül (physikalische Metamerie) und 4) durch eine verschiedene Anzahl von chemischen Molekülen im physikalischen Molekül bei gleicher procentischer Zusammensetzung (physikalische Polymerie). Da nicht selten bei chemisch-isomeren Verbindungen die Schmelzpunkte zusammenfallen oder doch sehr nahe liegen, so spricht der Umstand, dass die beiden Modificationen des salpetersauren Amarins fast die gleiche Schmelztemperatur besitzen, nicht gegen die Annahme einer chemischen Isomerie. Die von Japp aufgestellte Structurformel:



würde, wie aus dem Schema leicht ersichtlich, eine Erklärung für isomere Verbindungen dieser Art nicht gestatten.

Es war nicht möglich, durch Umkrystallisiren aus Wasser oder anderen Lösungsmitteln die eine Modification des salpetersauren Amarins in die andere überzuführen.

Die wasserfreien chlor- und bromwasserstoffsauren Salze sind vollkommen isomorph, während die mit einem Molekül Wasser krystallisirenden Verbindungen mit *HCl* und *HJ* verschiedenen Krystallsystemen angehören. Es wäre somit bei letzteren eine zweite, nicht beobachtete Form als möglich anzunehmen.

Bei den salzsauren und bromwasserstoffsauren Salzen war es möglich, wasserfreie und wasserhaltige Verbindungen in einander überzuführen. Durch Umkrystallisiren des Krystallwasser enthaltenden salzsauren Salzes aus Alkohol erhielt Wissmann*) wasserfreie Rhomboëder. Ich bekam durch Auflösen der letzteren in Wasser wasserhaltige, monokline Prismen in besonders schöner Ausbildung, welche identisch mit den von Wissmann untersuchten sind. Eine wässerige Auflösung von Krystallen dieser Art lieferte verschiedentlich bei der Krystallisation neben einander mikroskopisch kleine Rhomboëder und monokline Prismen**).

---

*) Inaug.-Dissert. Freiburg 1886.

**) Die Rhomboëder des wasserfreien, salzsauren Amarins zeigen auf der Oberfläche mit der Zeit radiale Aggregate von prismatischen Formen, und dieselbe Umlagerung scheint sich auch im Inneren der Krystalle fortzusetzen, da dieselben allmählich trübe werden.

Aehnlich verhält sich das bromwasserstoffsaure Salz. Aus wässeriger Lösung schieden sich zuweilen Prismen, zuweilen kleine Rhomboëder aus.

Die rhombisch-sphenoidischen Krystalle des salpetersauren Amarins sind noch in anderer Hinsicht von Interesse. Bekanntlich sind die Körper dieser Hemiëdrie enantiomorph. Mit Bezug hierauf sagt Groth*): »Wären diese Krystalle nicht optisch zweiaxig, bei welcher Classe eine Circularpolarisation nicht nachzuweisen ist, so würden sie nach Analogie der übrigen enantiomorphen Krystalle eine solche besitzen können. Es steht mit dieser Eigenschaft der sphenoidischen Hemiëdrie jedenfalls in gesetzmässigem Zusammenhange, dass fast alle in derselben krystallisirenden Substanzen in Lösung die Polarisationsebene des Lichtes drehen.« Nach der von van't Hoff**) aufgestellten Theorie enthält jede Kohlenstoffverbindung, welche optisches Drehungsvermögen zeigt, ein oder mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome. Die Claus'sche Formel nimmt zwei derartige, in vierfach verschiedener Weise in Bindung stehende Kohlenstoffatome an (im Schema die beiden unteren des Amarinkernes). Die Japp'sche Formel besitzt keinen asymmetrischen Kohlenstoff, doch wird durch den Eintritt der Salpetersäure ein derartiges Kohlenstoffatom geschaffen (im Schema das obere des Amarinkernes).

Es schien daher wünschenswerth, die Auflösungen des Amarins und des enantiomorphen salpetersauren Salzes desselben in Bezug auf ein etwa vorhandenes Drehungsvermögen zu untersuchen. Beide Substanzen zeigten sich indessen inactiv. Bei dem salpetersauren Amarin wurden sowohl Krystalle rechter, wie linker Ausbildung ausgelesen, und jede Art besonders untersucht. Dass selbst unter diesen Umständen eine Drehung nicht eintrat, erklärt sich mit Leichtigkeit aus der Thatsache, dass in beiden Fällen aus derselben Lösung gleichzeitig rechte und linke Krystalle sich ausscheiden.

Propionyl- und Butirylamarin, wegen der Vergleichung mit der Acetylverbindung von Interesse, konnten nur als feine Nadeln erhalten werden, die für Untersuchungen ungeeignet waren.

Uebereinstimmend mit den Beobachtungen Bodewig's und von Zepharovich's bewirkt die Einführung von zwei Methylgruppen eine höhere Symmetrie der Form***). Das Amarin ist asymmetrisch, das Dimethylamarin rhombisch. Auffallenderweise brachte die Einführung von zwei Aethylgruppen ebenfalls eine sehr grosse Annäherung der Form an das rhombische System hervor. Das Dimethylamarin ist asymmetrisch mit Winkeln, welche der rhombischen Symmetrie entsprechen.

*) Krystallographie 2. Aufl., S. 467.

**) Lagerung der Atome im Raume. Braunschweig 1877.

***) Diese Zeitschr. 3, 417.

Die chemisch-isomeren Verbindungen des Methylamarinmethyljodid *) und des jodwasserstoffsauren Dimethylamarin zeigen sich auch krystallographisch verschieden. Das erste gehört dem tetragonalen, das letztere dem rhombischen Systeme an. Eine Beziehung der Winkel beider Substanzen zu einander ist nicht ersichtlich.

Leider war es unmöglich, die für das Studium der Morphotropie interessanten, entsprechenden Aethylverbindungen in für Untersuchungen geeigneten Krystallen zu erhalten. Die bezüglichen, in mehrfacher Weise und wiederholt ausgeführten Versuche lieferten stets nur warzenförmige, aus mikroskopisch kleinen Nadeln bestehende Producte.

Vom Hydroamarin und seinen sämmtlichen bisher dargestellten Salzen waren keine bestimmbaren Krystalle zu erhalten. Zwei als Hydrotrimethylamarin bezeichnete Präparate, welche messbare Krystalle enthielten, erwiesen sich bei der krystallographischen Untersuchung als geometrisch sowohl, wie optisch identisch mit Dimethylamarin. In beiden Fällen war der Schmelzpunkt derselben ein niedrigerer als angegeben und hatte sich dem der letztgenannten Verbindung genähert. Es liegt somit die Vermuthung nicht fern, dass das sogenannte Hydrotrimethylamarin nicht die angenommene Zusammensetzung besitzt. Möglicherweise ist dasselbe ein mit Methylalkohol krystallisirendes Dimethylamarin. Dass ein derartig in die Verbindung eingeführtes CH_3OH, C_2H_5OH, C_3H_7OH unter Umständen keinen wesentlichen Einfluss auf die Krystallform ausübt, ist durch die Arbeit von Beckenkamp über Chinidin und Cholsäure **) nachgewiesen.

Vorstehende Untersuchungen wurden vom Verf. im mineralogischen und chemischen Laboratorium des Herrn Privatdocenten Dr. J. Beckenkamp in Mülhausen i. E. vorgenommen.

---

*) Ueber die Structur dieser und anderer Derivate des Amarins siehe die Inaug.-Dissert. von Scherbel (Freiburg 1885).

) Diese Zeitschr. **12, 165.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Privatdocent Dr. J. Beckenkamp, sowie dem Herrn Professor Dr. Ad. Claus und Herrn Privatdozent Dr. K. Elbs für den mir bei vorstehender Arbeit freundlichst ertheilten Rath an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Freiburg i. B., im Juli 1887.

C. C. STUHLMANN.